

**МЕТОДИКА СОСТАВЛЕНИЯ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ
ДЛЯ ЖИДКОСТИ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ P, V, T -ДАНЫМ
С ПОМОЩЬЮ ЭВМ**

А. А. Вассерман, А. Я. Крейзерова

(Одесса)

Предложена методика составления на ЭВМ уравнения состояния для жидкости, основанная на одновременном определении всех коэффициентов уравнения методом наименьших квадратов. Она позволяет описывать аналитически экспериментальные p, v, T -данные, представленные при индивидуальных значениях температуры и давления для каждой опытной точки. Методика проверена на основании экспериментальных данных для жидких азота, аргона и двуокиси углерода.

Среди полуэмпирических уравнений состояния для жидкости оказалось перспективным уравнение, имеющее вид [1,2]

$$p = A(T)\rho^n + B(T)\rho^{n+2} + C(T)\rho^{n+4} + \dots \quad (1)$$

Это уравнение вытекает из уравнения, полученного Я. И. Френкелем [3] на основании метода самосогласованного поля, если допустить, что параметры функции межмолекулярного взаимодействия зависят от температуры. Такое допущение было успешно использовано в работах [4,5] для расчета теплофизических свойств газов. Уравнение (1) справедливо для жидкости и сжатого газа при значениях приведенной плотности $\omega > 1.8$, поскольку при меньших значениях представления о самосогласованном поле, на которых основан вывод уравнения, становятся неоправданными.

Разработанная ранее графо-аналитическая методика [1] составления уравнения состояния в форме (1), основанная на последовательном определении температурных функций способом спрямления изотерм, требует представления экспериментальных p, v, T -данных по изотермам. Способ составления уравнения состояния (1) на ЭВМ, предложенный в работе [6], реализует методику [1] и предъявляет то же требование к форме представления экспериментальных данных. Кроме того, составленная в [6] программа предусматривает некоторые ограничения, относящиеся к форме уравнения состояния, а именно наличие в уравнении только трех температурных функций и линейный вид функции $C(T)$.

В связи с отмеченными обстоятельствами разработана новая методика составления уравнения состояния для жидкости, основанная на одновременном определении коэффициентов уравнения методом наименьших квадратов.

Алгоритм методики предусматривает предварительное определение веса каждой опытной точки, в качестве которого принята величина $1 / \Delta p^2$, где Δp — допустимая погрешность значения давления. При оценке точности экспериментальных данных авторы чаще всего указывают погрешность по плотности с учетом ошибок отнесения, поэтому можно рассчиты-

вать Δp по упрощенной формуле

$$\Delta p = \rho \delta \rho (\partial p / \partial \rho)_T \quad (2)$$

Ранее при определении величин Δp по опытными данным, представленным на изотермах [1,6], значения производной $(\partial p / \partial \rho)_T$ находили численным методом. С целью использования данных, полученных при произвольных значениях температуры, теперь предусмотрено на первом этапе расчетов составление методом наименьших квадратов приближенного уравнения состояния с заданным числом коэффициентов и показателем степени $n = 1$ без учета веса опытных точек. Число коэффициентов этого уравнения выбирается обычно как промежуточное между начальным и конечным числами для основных уравнений состояния. Приближенное уравнение используется для расчета величин Δp в каждой опытной точке по формуле (2).

После определения веса опытных точек составляются с учетом веса два уравнения состояния с тем же числом постоянных, что и в приближенном уравнении, и со значениями показателя степени $n = 1$ и $n = 2$. Для последующих расчетов выбирается то значение n , которому соответствует меньшая сумма квадратов отклонений расчетных величин давления от опытных. В принципе оптимальное значение n должно зависеть как от общего числа постоянных в уравнении, так и от вида аналитических выражений температурных функций. Однако многочисленные проверки показали, что это значение обычно лежит в узких пределах (1—2) и для определенной группы p, v, T -данных при выбранном виде температурных функций оно, как правило, не изменяется при последовательном увеличении числа постоянных в уравнении состояния. Поэтому для сокращения затрат машинного времени ограничили выбором одного из предельных целочисленных значений n до начала основных расчетов.

Программа предусматривает использование различного числа опытных точек при составлении приближенного уравнения состояния, выборе оптимального значения n , составлении основных уравнений и окончательном сопоставлении с экспериментальными данными. Приближенное уравнение можно составить по ограниченному числу экспериментальных данных, охватывающих всю исследуемую область параметров. Для выбора n и в особенности для составления основных уравнений целесообразно использовать наиболее достоверные данные. Окончательное сопоставление расчетных значений плотности с опытными можно проводить, привлекая данные всех авторов.

После выбора n формируется и решается система нормальных уравнений для определения коэффициентов температурных функций искомого уравнения состояния. Эти коэффициенты сохраняются в памяти машины. По составленному уравнению рассчитываются значения плотности в опытных точках. Корни уравнения (1) определяются методом Ньютона [7], причем в качестве начального приближения принимается опытное значение плотности.

После расчета каждого значения плотности определяется относительное отклонение от опытного значения $\delta \rho$ и заносится в оперативную память ЭВМ. Затем на основании полученных значений $\delta \rho$ определяются точки, в которых отклонения превышают заданные допустимые значения. Программа предусматривает автоматическое изменение веса каждой из таких выпадающих точек, а именно увеличение вдвое веса точек, в которых отклонения не превышают удвоенное среднее квадратичное отклонение $\langle \delta \rho \rangle$ для всех данных, используемых при составлении уравнения, либо для соответствующих групп данных, и присвоение нулевого веса

остальным выпадающим точкам. Процедура присвоения нулевого веса вполне обоснована [8]. После изменения веса повторно составляется уравнение состояния и сравниваются рассчитанные значения $\delta\sigma$ с заданными.

Проведение циклов расчетов, связанных с изменением веса опытных точек и составлением различных вариантов уравнения состояния с заданным числом коэффициентов, позволяет в ряде случаев уменьшить число точек, в которых отклонения $\delta\rho$ превышают допустимые пределы, либо снизить величины отклонений в этих точках. Число точек с высокими отклонениями является одним из важных критериев точности уравнения состояния. Как правило, уменьшение числа таких точек способствует снижению среднего квадратичного отклонения $\langle\delta\rho\rangle$ для всего используемого массива данных. Поэтому циклы уточнения повторяются до тех пор, пока уменьшается сумма квадратов относительных отклонений $\sum\delta\rho^2$ для выпадающих точек, и в качестве оптимального выбирается вариант уравнения, которому соответствует минимальное значение этой суммы.

Для всех вариантов уравнения состояния печатаются число используемых при его составлении и число выпадающих точек, значения $\sum\delta\rho^2$ и $\langle\delta\rho\rangle$ для обеих групп точек и коэффициенты температурных функций. Для оптимального варианта дополнительно печатаются общее число точек, включающее точки, которые используются только для сопоставления с расчетными значениями плотности, соответствующие значения $\sum\delta\rho^2$ и $\langle\delta\rho\rangle$, отклонения $\delta\rho$ во всех точках, а также данные для построения гистограмм отклонений. Эти данные получаются путем определения на ЭВМ числа точек, в которых отклонения имеют разные знаки и лежат в заданных интервалах. При этом предусматривается возможность группировки абсолютных величин отклонений по 11 интервалам. Данные могут быть получены как для всех опытных точек, так и для отдельных групп, причем величины интервалов могут быть приняты индивидуальными для каждой группы. Также определяются и печатаются общее число точек в группе и соответствующие значения $\sum\delta\rho^2$ и $\langle\delta\rho\rangle$.

Программа для ЭВМ «Минск-22» предусматривает возможность составления уравнения состояния либо с тремя, либо с четырьмя температурными функциями и увеличения числа коэффициентов аналитических выражений всех или некоторых функций в заданных пределах до тех пор, пока общее число коэффициентов уравнения не превысит 28. Для каждого набора коэффициентов в уравнении состояния повторяются все описанные выше операции.

Изложенная методика применена для составления уравнений состояния жидких азота, аргона и двуокиси углерода. Плотность этих веществ в жидком состоянии подробно исследована экспериментально в широком диапазоне параметров, причем данные некоторых авторов опубликованы недавно, и их использование позволяет составить более надежные уравнения состояния, чем полученные ранее [1,9].

Для азота использованы следующие данные: [10] на кривой затвердевания, [11-13] на кривой насыщения и [13-15] в однофазной области. С целью обеспечения хорошего согласования уравнения с кривой затвердевания и с данными для газа дополнительно привлечены сглаженные значения плотности [1] на нескольких изотермах. Перечисленные данные охватывают область температур 63.6—140° К и давлений до 709 бар.

Уравнение состояния жидкого аргона составлялось на основании экспериментальных данных для кривой насыщения [12,16-18] и однофазной области [17-20] и части данных для кривой затвердевания и однофазной области [21,22]. Использованные данные представлены в интервале температур 85.7—173.2° К до давления 1186 бар.

Для двуокиси углерода использованы данные на кривой затвердевания¹, на кривой насыщения¹ [23] и в однофазной области^{1,2} [23-30]. Наиболее обширный диапазон параметров ($T = 219.2-329.4^\circ\text{K}$, $p = 6-2493 \text{ бар}$) охватывают данные работы¹.

Коэффициенты температурных функций уравнений состояния для жидких азота, аргона и двуокиси углерода

$$p = \rho^n \sum_{i=0}^k a_i \theta^i + \rho^{n+2} \sum_{i=0}^l b_i \theta^i + \rho^{n+4} \sum_{i=0}^r c_i \theta^i + \rho^{n+6} \sum_{i=0}^s d_i \theta^i$$

($\theta = T/100$)

Коэффициент	N_2 ($n = 1$)	Ar ($n = 2$)	CO_2 ($n = 2$)
a_0	1924.335	-882.8232	-1758.230
a_1	-2095.639	794.3664	679.8640
a_2	680.8802	-19.13600	6.242337
a_3	—	37.19111	—
a_4	—	-78.41004	—
a_5	—	25.40086	—
b_0	-11565.26	-418.0970	-244.5904
b_1	9683.481	39.00315	-18.62383
b_2	-1887.699	—	-63.69379
c_0	8419.182	193.4893	-260.2792
c_1	-2695.553	69.36950	-201.2977
c_2	20.18040	—	192.1338
d_0	—	—	-188.4002
d_1	—	—	502.7981
d_2	—	—	-138.4705

Для каждого из указанных веществ получено несколько уравнений состояния, описывающих опытные значения плотности жидкости (и сжатого газа на окологранных изотермах) при $\omega > 1.8$ в пределах погрешности эксперимента. Коэффициенты оптимальных вариантов уравнений приведены в таблице. Среднее квадратичное отклонение данных, полученных при помощи уравнений состояния, от данных эксперимента: для азота 0.13% (по данным разных авторов 0.09%* [10-13], 0.10% [13], 0.13% [14], 0.19% [15], 0.15% [1]), для аргона 0.13% (по данным разных авторов 0.09%* [12,16-18,21,22], 0.16% [17], 0.08% [18], 0.13% [19,20], 0.20% [21], 0.12% [22]), для двуокиси углерода 0.08% (по данным разных авторов 0.15%* [23] и¹, 0.05% [25] и¹, 0.12% [23,24], 0.11% [26,27], 0.03% [28,29], 0.09% [30] и²), где звездочкой отмечены данные на кривых насыщения и затвердевания. Дальнейшее увеличение числа коэффициентов в уравнениях состояния не приводит к повышению точности описания опытных данных в связи с разбросом и недостаточной согласованностью последних.

Исследование влияния формы аналитических выражений температурных функций уравнения (1) на точность описания данных показало, что уравнения с равномерным распределением коэффициентов между температурными функциями и с линейной функцией $C(T)$ (а также $D(T)$ для CO_2) при одном и том же общем числе коэффициентов удовлетворяют опыт-

¹ Головский Е. А. Исследование термодинамических свойств жидкой двуокиси углерода при давлениях до 2500 бар. Автореферат канд. дисс., ОТИ им. М. В. Ломоносова, 1969.

² Саяпов М. Х. Экспериментальное исследование термических и калорических свойств двуокиси углерода в жидкой фазе. Автореферат канд. дисс., МЭИ, 1970.

ным данным с одинаковой точностью, а уравнения с линейной функцией $A(T)$ менее точны. Это справедливо как для азота, у которого большинство значений плотности лежит в пределах $0.6-0.9 \text{ г/см}^3$, так и для аргона и двуокиси углерода, у которых эти пределы соответственно равны $1.1-1.4 \text{ г/см}^3$ и $0.85-1.25 \text{ г/см}^3$. При последовательном определении температурных функций методом спрямления изотерм было обнаружено [1], что функция $A(T)$ имеет наиболее сложный вид. Выполненные расчеты позволяют заключить, что такой вид функции $A(T)$ обусловлен не столько методикой ее определения, сколько физическим смыслом этой функции.

Поступила 26 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В а с с е р м а н А. А., Р а б и н о в и ч В. А. Теплофизические свойства жидкого воздуха и его компонентов. М., Изд-во стандартов, 1968.
2. З а г о р у ч е н к о В. А., Ж у р а в л е в А. М. Теплофизические свойства газообразного и жидкого метана. М., Изд-во стандартов, 1969.
3. Ф р е н к е л ь Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1945.
4. К а з а в ч и н с к и й Я. З., К е с с е л ь м а н П. М., Р а б и н о в и ч В. А. О втором вириальном коэффициенте и его экстраполяции в область высоких температур. Инж.-физ. ж., 1961, т. 4, № 12.
5. К е с с е л ь м а н П. М. К вопросу расчета теплофизических свойств реальных газов при высоких температурах. Теплофизика высоких температур, 1964, т. 2, № 6.
6. В а с с е р м а н А. А., К р е й з е р о в а А. Я. Способ составления уравнения состояния для жидкости на ЭЦВМ. Изв. АН БССР, Сер. физ.-энерг. н., 1971, № 1.
7. Л а н ц о ш К. Практические методы прикладного анализа. М., Физматгиз, 1961.
8. П у с т ы л ь н и к Е. И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений. М., «Наука», 1968.
9. В а с с е р м а н А. А., Г о л о в с к и й Е. А., Ц ы м а р н ы й В. А. Уравнение состояния и термодинамические свойства двуокиси углерода до давления 2500 бар. Инж.-физ. ж., 1971, т. 20, № 4.
10. G r i l l y E. R., M i l l s R. L. Volume change on melting of N_2 up to 3500 kg/cm². Phys. Rev., 1957, vol. 105, No. 4.
11. G o l d m a n K., S c r a s e N. G., Densities of saturated liquid oxygen and nitrogen. Physica, 1969, vol. 44, No. 4.
12. T e r r y M. J., L y n c h J. T., B u n c l a r k M., M a n s e l l K. R., S t a v e l e y L. A. K. The densities of liquid argon, krypton, xenon, oxygen, nitrogen, carbon monoxide, methane and carbon tetrafluoride along the orthobaric liquid curve. J. Chem. Thermodyn., 1969, vol. 1, No. 4.
13. S t r e e t t W. B., S t a v e l e y L. A. K. The P-V-T behavior of liquid nitrogen at temperatures from 77° to 120° K and pressures to 680 atmospheres. Adv. Cryog. Engng, 1968, vol. 13, p. 363.
14. V e n e d i c t M. Pressure, volume, temperature properties of nitrogen at high density. 1. Results obtained with a weight piezometer. J. Amer. Chem. Soc., 1937, vol. 59, pp. 2224—2233.
15. Г о л у б е в И. Ф., Д о б р о в о л ь с к и й О. А. Измерение плотности азота и водорода при низких температурах и высоких давлениях методом гидростатического взвешивания. Газовая пром-сть, 1964, № 5.
16. G o l d m a n K., S c r a s e N. G. Densities of saturated liquid argon. Physica, 1969, vol. 45, No. 1.
17. M i c h e l s A., L e v e l t J. M., D e G r a a f f W. Compressibility isotherms of argon at temperatures between -25°C and -155°C and at densities up to 640 amagat (pressures up to 1050 atmospheres). Physica, 1958, vol. 24, No. 8.
18. S t r e e t t W. B., S t a v e l e y L. A. K. Experimental study of the equation of state of liquid argon. J. Chem. Phys., 1969, vol. 50, No. 6.
19. V a n I t t e r b e e k A., V e r b e k e O. Density of liquid nitrogen and argon as a function of pressure and temperature. Physica, 1960, vol. 26, No. 11.
20. V a n I t t e r b e e k A., V e r b e k e O., S t a e s K. Measurements on the equation of state of liquid argon and methane up to 300 kg·cm⁻² at low temperatures. Physica, 1963, vol. 29, No. 6.
21. V a n W i t z e n b u r g W., S t r y l a n d J. C. Density measurements of compressed solid and liquid argon. Canad. J. Phys., 1968, vol. 46, No. 7.

22. Crawford R. K., Daniels W. B. Equation-of-state measurements in compressed argon. *J. Chem. Phys.*, 1969, vol. 50, No. 8.
 23. Michels A., Blaisse B., Michels C. The isotherms of CO₂ in the neighbourhood of the critical point and round the coexistence line. *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, 1937, vol. 160, No. 902.
 24. Michels A., Michels C., Wouters H. Isotherms of CO₂ between 70 and 3000 atmospheres (amagat densities between 200 and 600). *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, 1935, vol. 153, No. 878.
 25. Головский Е. А., Цымарный В. А. Экспериментальное определение удельных объемов жидкой двуокиси углерода. *Теплоэнергетика*, 1969, № 1.
 26. Вукалович М. П., Кобелев В. П., Тимошенко Н. И. Экспериментальное исследование плотности CO₂ при температурах от 0 до 35° С и давлениях до 300 бар. *Теплоэнергетика*, 1968, № 4.
 27. Вукалович М. П., Тимошенко Н. И., Кобелев В. П. Экспериментальное исследование плотности CO₂ при температурах ниже 0° С. *Теплоэнергетика*, 1970, № 12.
 28. Кириллин В. А., Улыбин С. А., Жердев Е. П. Плотность CO₂ на изотермах 35, 30, 20 и 10° С при давлениях до 500 бар. *Теплоэнергетика*, 1969, № 6.
 29. Кириллин В. А., Улыбин С. А., Жердев Е. П. Экспериментальное определение плотности двуокиси углерода при температурах от 0 до -50° С и давлениях до 500 бар. *Теплоэнергетика*, 1970, № 5.
 30. Попов В. Н., Саяпов М. Х. Плотность двуокиси углерода в жидкой фазе. *Теплоэнергетика*, 1970, № 4.
-